

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-331170

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 175/04
5/00

識別記号
PHM

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-156733
(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日
(31) 優先権主張番号 P 4 4 1 9 5 7 0 . 2
(32) 優先日 1994年6月3日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号 1 9 5 1 0 6 5 1 . 2
(32) 優先日 1995年3月23日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607
バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT
ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)
(72) 発明者 ロータル・カール
ドイツ連邦共和国デー51465 ベルギッ
シュ・グラツドバツハ、シュツツハイデ
ル・ヴェーク 27
(74) 代理人 弁理士 川原田 一穂

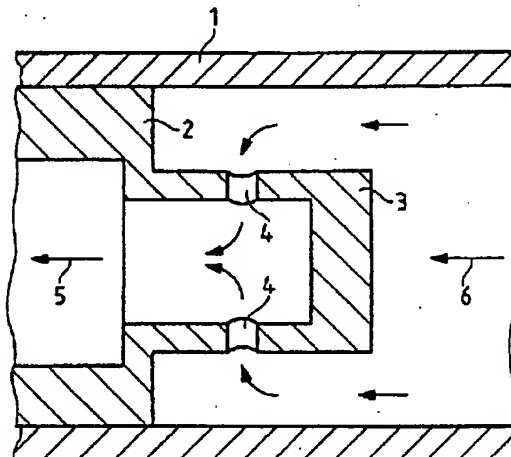
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性二成分型ポリウレタン塗装組成物並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 顕著な表面安定化が起こらない程充分短時間内に出来る限り微細な分散体を得る。

【構成】 イソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を水と混合することによりこれらの成分を基剤とした水性塗装組成物を製造するに際して、その混合物を1~30MPaの圧力にて少なくとも1つのディメンションにおいて小さいサイズを有するノズルに通ず。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有する水性塗装組成物の製造方法において、これらの成分を水と混合しそしてこの混合物を1〜30MPaの圧力にて少なくとも1つのディメンションにおいて小さいサイズを有するノズルに通すことを特徴とする上記方法。

【請求項2】 分散形態にてバインダーとしてのイソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有し、かつ40〜200nmの粒子サイズにて第1分布極大値及び200〜2,000nmの粒子サイズにて第2分布極大値を持った粒度分布を有する二モードの水性塗装組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二モードの粒度分布を有する水性二成分型ポリウレタン塗装組成物、並びに特殊な混合装置を用いるそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二成分型ポリウレタン塗装組成物は、それらの限られたポットライフのために施用直前まで混合されない。過去においてかかる二成分型の系は有機溶媒中の溶液の形態にて用いられていたけれども、近年において多数の水分散性の二成分型の系が開発されている。水分散性の二成分型の系は、通常、バインダーとしてヒドロキシル基を含有する樹脂成分（ポリオール）とポリイソシアネート成分（硬化剤、架橋剤）とを含有する。本発明に従っても用いられ得るかかる系は、例えば、EP-A（欧州特許出願公開公報）第358,979号、第496,210号、第469,389号、第520,266号、第540,985号、第548,669号、第562,282号、第562,436号及び第583,728号に開示されている。これらの二成分型ポリウレタン塗装系の不利は、それらが水に加えて比較的多割合の有機溶媒即ち15〜25%の有機溶媒を依然必要することである。かかる水性塗装系の別の頻繁な不利は、それらが純粋に有機溶媒をベースとした二成分型の系で得られる塗膜品質を生じ得ないことである。

【0003】高品質の塗膜表面を得るために、出来る限り小さい粒子サイズを有する塗装分散体を用いられる、ということが公知である。バインダーはその粒子サイズが十分に小さい即ち200nmより小さいならばかかる二成分型ポリウレタン塗装系において一般に分散され得るけれども、その固有の疎水性イソシアネート成分の分散はかなりの問題を起こす。これらの問題は、イソシアネート成分を変性してより親水性にすることにより部分的にのみ減じられ得るにすぎない。その理由は、乳化中イソシアネート成分は乳濁液粒子が生成される時乳濁液粒子の表面上で既に安定化されておりそして該粒子の表面上の安定化性層が該粒子の更なる微粉碎を防ぐという

ことである。それ故、水性ポリウレタン塗装乳濁液は、通常、100nm未満の粒子サイズの第1分布極大値（バインダー/ポリオール成分）及び10,000nmより大の粒子サイズの第2分布極大値（イソシアネート成分）を有する二モードの粒度分布を有し、しかしてイソシアネート成分のかかなりの部分は20,000nmより大の粒子サイズを有する。親水性ポリイソシアネート及び親水性ポリオールは既に開発されている（化学的変性により）が、これらは不十分な耐湿性を有する硬化塗装被膜を生じる。向上された耐湿性を有する塗装被膜は、疎水性又はせいぜいわずかに親水性のイソシアネート成分を用いてのみしか得られない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】イソシアネート粒子が安定化性ポリオールで被覆されるようになる原因である動力学によりイソシアネート成分の分散性が制限される事実のために、本発明の目的は、顕著な表面安定化が起こらない程充分短時間内に出来る限り微細な分散体を得ることである。特に、反応を促進させる温度の上昇は分散過程中避けられなければならない。

【0005】

【課題を解決するための手段】今般、この目的は、バインダー/ポリオール、イソシアネート、水並びに随意に溶媒、乳化剤及び添加剤の予備混合後、生じた組成物を高圧下で少なくとも1つのディメンションにおいて小さいサイズを有するノズルに通す場合に達成され得るということが分かった。本発明は、イソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有する水性塗装組成物の製造方法であって、これらの成分を水と混合しそしてこの混合物を1〜30MPaの圧力にて少なくとも1つのディメンションにおいて小さいサイズを有するノズルに通すことによる該方法に関する。本発明はまた、分散形態にてバインダーとしてのイソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有し、かつ40〜200nmの粒子サイズにて第1分布極大値及び200〜2,000nmの粒子サイズにて第2分布極大値を持った粒度分布を有する二モードの水性塗装組成物に関する。

【0006】本発明による方法に従って用いるのに適した適当なノズルは、スロットノズル、環状ノズル又は孔型ノズルである。小さいサイズ（スロット幅、環状幅、孔直径）は、おおよそ0.2〜1mmであり得る。流れ方向のノズルサイズは、ノズルの幅又は直径の1〜3倍好ましくは1.5〜2倍であり得る。この種の装置は、噴流分散機又は高圧ホモジナイザーとして公知である。EP-A（欧州特許出願公開公報）第101,007号（米国特許第4,996,004号及び第5,116,536号、ここに参照により組み込まれる。）による噴流分散機が特に好ましく、何故ならこの噴流分散機は比較的低压においてさえ非常に微細な分散体を生成するの

に用いられ得るからである。適用されるべき圧力は、典型的には1~30MPa(10~300気圧)好ましくは1~8MPa一層好ましくは2~6MPaである。これらの後者の圧力が、噴流分散機にとって特に好ましい。場合により、数個のノズルが連続的に配置されていて乳濁液が短時間内に数回ノズルに圧通される噴流分散機を用いることも有用であり得る。数個のノズル通路を有するこの種の噴流分散機を用いる場合、ノズルの数に相応して増大された圧力が適用されねばならない。しかしながら、一般に、3回より多いノズルの通過は、乳濁液のいかなる有意的改善ももたらさない。

【0007】

【発明の効果】本発明による乳化法により、数時間安定でありかつ施用及び硬化後かなり改善された表面品質を示すポリウレタン塗装乳濁液が製造され得る。分散体中の溶媒及び／又は親水性化剤の含有率をかなり減じることが可能である。特に、15%未満の溶媒含有率を有する分散体が、本発明により容易に製造され得る。分散中適用される圧力、ノズル通路の数及び用いられる二成分型の系に依り、溶媒及び親水性化剤を完全に含有しない乳濁液を製造することも可能である。本発明による方法により達成され得る塗膜の高表面品質は、本発明による乳濁液における粒度分布に直接帰せられ得る。

【0008】本発明はまた、イソシアネート反応性水素原子を含有する樹脂及びポリイソシアネートを基剤とした二モードの水性塗装組成物であって、40~200nmの粒子サイズにて第1分布極大値及び200~2,000nm好ましくは300~1,000nmの粒子サイズにて第2分布極大値を持った粒度分布を有する該水性塗装組成物に関する。分布極大値の粒子サイズは、少なくとも2倍相違する。特に、本発明による乳濁液の粒子の99重量%は、5,000nm未満の粒子サイズを有する。本発明によれば、二成分型ポリウレタン塗装系においてこれまで用いられてきたすべてのイソシアネート反応性成分(バインダー)好ましくはヒドロキシル基を有するものと並びにポリイソシアネート架橋成分が、用いられ得る。適当なイソシアネート反応性(バインダー)樹脂は、例えば、米国特許第4,711,918号(ここに参照により組み込まれる。)に開示されているようなポリウレタン樹脂(ウレタン基に存在する活性水素原子を介してポリイソシアネートにより架橋され得る。)、米国特許第5,075,370号(ここに参照により組み込まれる。)に開示されているようなヒドロキシル基を有するポリアクリレート好ましくは1,000~10,000の分子量を有するもの、並びに米国特許第5,387,642号(ここに参照により組み込まれる。)に開示されているような、ポリエステル及びアルキッド樹脂化学から公知であるヒドロキシル基を有するポリエステル樹脂(随意に、ウレタン変性されていてもよい。)がある。好ましくは、親水性ポリオールが用

いられる。

【0009】適当なポリイソシアネート成分は、脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族及び／又は芳香族に結合された遊離イソシアネート基を有しかつ室温で液状である有機ポリイソシアネートを含む。ポリイソシアネート成分は、一般に20~2,000mPa.s好ましくは1000mPa.s未満一層好ましくは500mPa.s未満の粘度を有すべきである。一層高い粘度を有するポリイソシアネートあるいは固体ポリイソシアネートも、ポリイソシアネート成分の粘度が溶媒の相応する含有量により低下されるならば用いられ得る。特に好ましいポリイソシアネートは、専ら脂肪族及び／又は環状脂肪族に結合されたイソシアネート基を含有しかつ2.2~5.0の平均NCO官能価及び23℃における50~500mPa.sの粘度を有するものである。ポリイソシアネートの粘度が十分に低い場合、充分小さい粒子サイズの分散体が、溶媒の添加無しで本発明により成功裏に得られ得る。表面塗装に用いるのに公知である慣用の添加剤及び変性剤もまた、本発明による系に用いられ得る。本発明は、例えば上記に挙げた欧州特許出願に記載されているような、水分散性の塗装系のために特に開発された成分系の使用に限られない。それどころか、多数の以前水分散性でなかった二成分型の系を用いることが、本発明により可能である。しかしながら、一般に、水中分散のために特に開発された二成分型の系が本発明により用いられる場合、これらの組成物を分散するのに費やされるエネルギー即ち適用される圧力は特に有利である。

【0010】本発明の更なる詳細及び好ましい具体例が、一般的開示を制限することなく、添付の図1~6に示されている。図1は本発明による好ましい乳化装置を表し、しかして該装置は流れの方向において閉鎖したアタッチメント3を有するインサート2を備えた管1から成る。アタッチメント3にはその周囲にわたってラジアル孔(半径方向の孔)4が配設され、しかして該孔は乳化ノズルとして働く。予備乳濁液が、矢印6の方向にて高圧下で導入されそして矢印5の方向にて微細な乳濁液の形態にて乳化装置を去る。図2は図1の装置に相当する装置を示すが、2個の分散用インサートI及びIIが連続的に配置されている。流れの方向における第2の乳化用インサートにおける孔4は、随意に、第1の乳化用アタッチメントにおける孔より小さい直径の孔であり得る。

【0011】図3は、連続操作のための本発明による方法の具体例を示す。ポリオール/水の分散体は、タンク20からポンプ21によりダクト22を経て噴流分散機1に供給される。イソシアネート成分は、タンク10からポンプ11によりダクト12を経て供給される。噴流分散機1における分散後、塗装分散体は、塗装アプリケーションター30例えばスプレーガンに入る。ポンプ11及び21は、イソシアネート成分に対するポリオール分散体

の一定の比率が噴流分散機 1 に入るように、分散機の受容圧 (admission pressure) に抗して較正された速度にて当該成分を輸送する。図 4 は、図 3 の噴流分散機を拡大して示す。ポリオール分散体は矢印 2 2 の方向にて予備乳化室 1 5 中に導入され、しかしてポリオールの液滴は小さな白丸として表されている。イソシアネート成分は、矢印 1 2 の方向にて予備分散ノズル 1 3 を通じて予備分散室 1 5 中に導入される。イソシアネート成分は、大きな滴 1 4 により示されている。噴流分散機を通過した後、二モードの水性乳濁液は矢印 5 の方向にて噴流分散機を去る。

【0012】図 5 は、断続塗装操作のための本発明による方法の具体例を示す。予備分散体 1 5 は、攪拌機 3 1 により貯蔵タンク 3 0 中で作られる。予備乳濁液は、加圧下でポンプ 4 0 を経て噴流分散機 1 に供給されそして弁 4 4 を経てアプリケーション (図示せず) 例えばスプレーガンに入る。弁 4 4 を閉じることににより塗装過程が中断されると、弁 4 5 が開かれそして塗装乳濁液は戻りダクト 4 6 を通じて戻され、従って噴流分散機 1 の出口側において圧力の蓄積は起こらない。図 5 に示された具体例において、ポンプ 4 0 は単純なダイヤフラムピストン計量ポンプであり、その下流にピストン型アキュムレーター 4 1 が配置され、しかして該アキュムレーターを通じて噴流分散機 1 への予備乳濁液の連続的な脈動のない供給が保証される。該ピストン型アキュムレーターはハウジング及びその中に設けられたピストン 4 2 から成り、しかしてその後側 4 3 上に一定圧下でガスが突き当てられる。かくして、ピストン型アキュムレーター 4 1 は、該ダイヤフラムピストンポンプの周期的な流速を捕償する。好ましくは、弁 4 5 は、弁 4 4 を経る排出量の変化に従って開き又は閉じる圧力維持弁の形態に設計さ

* れ、従って噴流分散機 1 は一定の条件下で操作され得る。

【0013】図 6 は、本発明により用いられ得る噴流分散機の別の好ましい具体例を示す。図 6 による噴流分散機は、インサート 3 の軸線に沿ってジグザグに配列された数個の孔 4 a ないし 4 f を有する。加えて、該噴流分散機の低圧側 5 には、軸線方向において即ち矢印 5 2 の方向において駆動装置 5 3 により移動可能な導入管 5 0 がある。乳濁液の流速は、導入管 5 0 により次々と開かれ又は覆われるジグザグに配列されたオリフィス 4 a ないし 4 f によって変えられ得る。このようにして、可変塗装操作を確立することが可能である。例えば、図 6 による分散機をスプレーガン中に組み込むことも可能であり、また適切な機構により導入管 5 0 をスプレーガンのハンドレバーによって直接移動させることも可能である。従って、図 6 による分散機は塗膜生成ラインにおいて自動塗装機のヘッドに挿入され得、そして塗装乳濁液の計量は駆動装置 5 3 により電氣的に制御される。

【0014】

【実施例】

I) ポリオール系

ポリオール 1 EP-A (欧州特許出願公開公報) 第 578, 940 号の例 3 によるポリオール。

ポリオール 2 EP-A 第 496, 210 号の例 2 によるポリオール。

II) ポリオール成分

ポリオール成分は、当該ポリオールタイプと水とを混合することにより製造される。

【0015】

【表 1】

| ポリオール成分 | 1 | 2 | 3 |
|----------------|------|------|------|
| ポリオールタイプ | 1 | 1 | 2 |
| ポリオールタイプの量 (g) | 888 | 801 | 1908 |
| 水の量 (g) | 900 | 1050 | 342 |
| ポリオール成分の量 (g) | 1788 | 1851 | 2250 |

【0016】III) ポリイソシアネート系

ポリイソシアネート 1 EP-A (欧州特許出願公開公報) 第 358, 979 号の例によるポリイソシアネート 3、しかし約 1200 mPa.s / 23°C の 100% 生成物粘度及び 22.5% の平均 NCO 含有率を有する。

ポリイソシアネート 2 EP-A 第 540, 985 号の例 3 による。

ポリイソシアネート 3 デスモデュア (Desmodur, 登録商標) Z 4370 の名の下でレーバークーゼンのバイエル社から得られ得る、イソホロンジイソシアネートを基

剤としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート。

IV) ポリイソシアネート成分

当該ポリイソシアネートタイプが、レーバークーゼンのバイエル社から得られ得るバイシロン (Baysilone, 登録商標) OL 44 及び場合によりブチルジグリコールアセテートと混合される。

【0017】

【表 2】

| ポリイソシアネート成分 | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------------|------|------|-----|
| ポリイソシアネートタイプ | 1 | 2 | 3 |
| ポリイソシアネートタイプの量 (g) | 900 | 936 | 739 |
| バイシロン (Baysilone, 登録商標) OL 44の量 (g) | 12 | 12 | 11 |
| ブチルジグリコールアセテートの量 (g) | 300 | 201 | — |
| ポリイソシアネート成分の量 (g) | 1212 | 1149 | 750 |

【0018】V) 予備乳濁液の製造

ポリオール成分が、最初に噴流分散機中に導入される。ポリイソシアネート成分は、激しく攪拌しながら3分かけて手で添加される。このようにして生成される予備乳濁液は、本発明による微細な分散のために直接用いられ得る。

【0019】VI) 乳濁液の製造

A 本発明による

成分の混合直後、予備乳濁液は内径10mmの管に50バールの圧力にて通され、しかして該管は図1による乳化用インサートを有し、その内管3は直径0.5mmのラジアル孔を2個有し、かつこの管の壁の厚さは1.3mmである。

B 先行技術による

予備乳濁液は、20cm³の混合室の自由容積を有するローター混合室中に連続的に供給されそして該混合室の下流の塗料供給容器に連続的に送られる。成分は、直径約20mmのローター混合機により6000r.p.m.の回転速度にて混合される。

10* C 本発明による

全圧が20バールであった以外はAにおいてと同じ処理操作に従った。

D 本発明による

図2による乳化装置しかしAにおいてと同一の乳化用インサートを3個備えた乳化装置を用いた以外はAにおいてと同じ処理操作に従った。全圧は100バールであった。

【0020】VII) 乳濁液の評価

生じた乳濁液について、次の試験が行われた。

— フラウンホーファ回折を測定 (光波長632nm) することによる粒度分布の決定。

— 「コロイド・ポリム・サイ (Colloid Polym. Sci.), 267 (1989), 第1113~1116頁」においてエイチ・ジー・ミラーにより記載されているような、超遠心機を用いて粒度分布極大値の決定。

結果を次の表に示す。

【0021】

【表3】

種々の乳化法により製造された乳濁液の評価

| 予備乳濁液の例番号 | 乳化法 | 粒子サイズ (μm) | | | | 粒子サイズ | |
|-----------|-----|------------|------|------|------|----------|------|
| | | <10% | <50% | <90% | <99% | 極大値 (μm) | |
| 1 | A | 0.22 | 0.47 | 1.28 | 3.5 | 0.06 | 0.42 |
| 1 | B | 0.71 | 7.6 | 16.2 | 25 | 0.06 | >10 |
| 2 | A | 0.24 | 0.47 | 1 | 3 | 0.06 | 0.3 |
| 2 | B | 0.66 | 4.2 | 11.4 | 25 | 0.06 | >10 |
| 3 | A | 0.33 | 0.83 | 2.4 | 5.8 | 0.04 | 0.7 |
| 3 | B | 0.87 | 7.41 | 14 | 16.3 | 0.04 | >10 |
| 4 | C | 0.36 | 0.95 | 2.3 | 4.5 | 0.06 | 0.9 |
| 4 | D | 0.24 | 0.48 | 0.97 | 1.3 | 0.06 | 0.3 |

【0022】VIII) 塗膜の作製及び評価の方法

吹付け塗装のために通常用いられているフローカップ・エアミックス (Airmix) ・スプレーガンを用いて、水平及び垂直の位置にあるガラス板に乳濁液を施用した。室温にて10分の通風後、塗膜は80℃において10分間そして次いで130℃において30分間同じ位置で (水平又は垂直のいずれか) 乾燥させる。微小構造及びピンホールの観点での塗膜の目視評価を別々に行った (+ = 50

良好, — = 不満足)。DOI (像の明瞭) 値を、特殊な整合キャビネット中で試料カードの鏡像を等級付けすることにより決定した。DOI 試料カードは多数の不完全に閉じた円を示し、しかしてこれらの円は、各々10単位から成る等級にて10 (最大の円) ないし100 (最小の円) の値が割り当てられている種々の直径を有する。DOI 値は、円の鏡像が不完全であると依然丁度同定され得る該円の値を表す。結果を次の表に示す。

【0023】

* * 【表4】

目視及びDOI法による塗膜の評価

| 塗膜の例 | | 目視評価 | | | | DOI | |
|---------------|-----|-------|----|------|----|-----|----|
| 予備乳濁液 の例番号 | 乳化法 | ピンホール | | 微小構造 | | | |
| | | 水平 | 垂直 | 水平 | 垂直 | 水平 | 垂直 |
| 1 | A | + | + | + | + | 90 | 90 |
| 1 | B | - | - | - | - | 70 | 60 |
| 2 | A | + | + | + | + | 90 | 80 |
| 2 | B | - | - | - | - | 80 | 60 |
| 3 | A | + | + | + | + | 80 | 70 |
| 3 | B | - | - | - | - | 50 | 40 |
| 4 | C | + | + | + | + | 90 | 80 |
| 4 | D | + | + | + | + | 90 | 80 |

【0024】本発明は次の態様を含む。

1. イソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有する水性塗装組成物の製造方法において、これらの成分を水と混合しそしてこの混合物を1〜30MPaの圧力にて少なくとも1つのディメンションにおいて小さいサイズを有するノズルに通すことを特徴とする上記方法。

2. 該小さいサイズが約0.2〜1mmである、上記第1項の方法。

3. 分散形態にてバインダーとしてのイソシアネート反応性成分及びポリイソシアネート成分を含有し、かつ40〜200nmの粒子サイズにて第1分布極大値及び200〜2,000nmの粒子サイズにて第2分布極大値を持った粒度分布を有する二モードの水性塗装組成物。

4. 乳化粒子の99重量%が5,000nm未満の粒子サイズを有する、上記第3項の塗装組成物。

【0025】本発明は説明の目的のために上記に詳細に記載されているけれども、かかる詳細は専ら該目的のためであること、並びに請求項によって制限され得る場合を除いて本発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の態様が本発明において当業者によりなされ得ることが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による乳化装置の具体例である。

【図2】本発明による乳化装置の別の具体例である。

【図3】本発明による連続法の第1の具体例の流れ図である。

【図4】本発明による乳化装置として用いられる噴流分散機の具体例である。

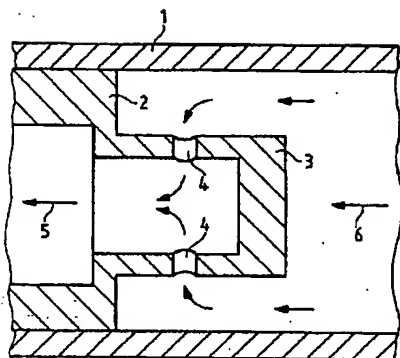
【図5】本発明による連続法の第2の具体例の流れ図である。

【図6】本発明による乳化装置として用いられる噴流分散機の好ましい具体例である。

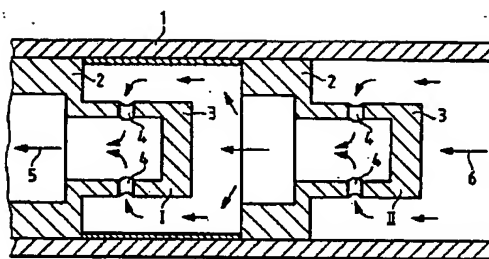
【符号の説明】

- 1 管又は噴流分散機
- 2 インサート
- 3 アタッチメント又はインサート
- 4 孔
- 10 タンク
- 11 ポンプ
- 13 予備分散ノズル
- 14 滴
- 15 予備乳化室ないしは予備分散室又は予備分散体
- 20 タンク
- 21 ポンプ
- 30 塗装アプリーケーター又は貯蔵タンク
- 40 ポンプ
- 41 アクキュムレーター
- 42 ピストン
- 50 導入管
- 53 駆動装置

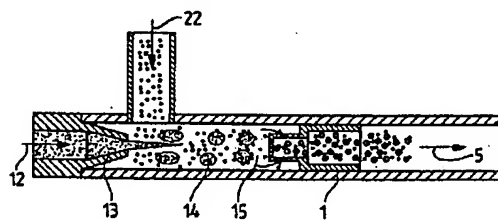
【図 1】



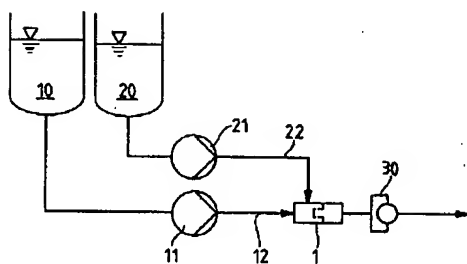
【図 2】



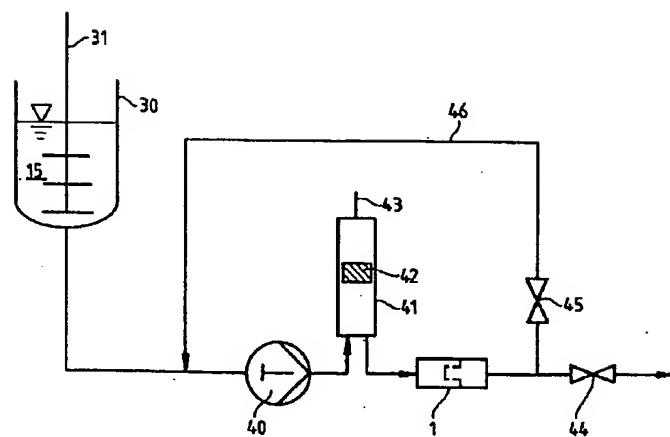
【図 4】



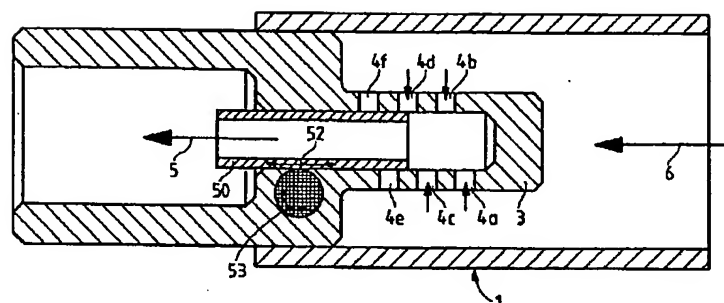
【図 3】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 ベルント・クリンクジーク
ドイツ連邦共和国デー51429 ベルギッ
シュ・グラツドバツハ、オーベルフォルバ
ツハ 10

(72)発明者 デーテル・シユレーンシュタイン
ドイツ連邦共和国デー51519 オデント
ール、エツシエンヴェーク 10

(72)発明者 マンフレート・ボツク
ドイツ連邦共和国デー51375 レーフエ
ルクーゼン、ハイドンシュトラッセ 18

(72)発明者 ヌスレト・ユヴァ
ドイツ連邦共和国デー42799 ライヒリ
ンゲン、リングマンシュトラッセ 12